

# 眞鍮に於ける異常硬化の研究

## Study on abnormal hardening of $\alpha$ -Brass,

西 野 知 良

Kazuyoshi Nishino

工学部機械工学科

### § 1 緒 言

眞鍮のZn 40%以下の合金は完全な単相であるにも拘らず冷間加工後再結晶温度以下に焼鈍すると硬化する。普通の金属及び合金は冷間加工後焼鈍すると歪の回復等の現象を起して軟化するが常であり、眞鍮の異常的な硬化現象は単相内に於ける変化であるだけに今日迄不可解視されて來た。この現象の研究に関しては近來盛んになつて來たが未だに不明のまゝである。

この異常硬化現象は眞鍮の他にCu-Al, Cu-Ni, Ag-Cd及びAg-Zn合金にも見られる。軟鋼も異常硬化現象を有するがフェライトに対するセメントイトの溶解限がある爲に加工による溶解度曲線の移動にもとづく所謂時効硬化であるといはれてゐる。

眞鍮には時期割れの現象があり、これは合金内の水蒸氣の影響もあるがこの異常硬化もその一因ではないかといはれてゐる。この異常硬化現象に関する研究報告は多数あるが一般に認められてゐる説としては (1)  $\alpha$ 相と $\beta$ 相間の溶解度曲線の加工による変化, (2) 加工による規則格子の不規則化, の二つがあげられる。(1) の説については山田氏<sup>1)</sup>の報告があり、 $\alpha$ 眞鍮に於て冷間加工により $\alpha$ - $\beta$ 溶解度曲線がZnの少い側に移行して常温に於て $\beta$ 相に過飽和になる爲に加熱と共に時効硬化現象を起して硬化し、70-30眞鍮で210°に長時間時効すると $\beta$ 相(完全に $\beta$ 相であるから否かは不明)のX線廻折線が認められると報告して居り、この事はKonobejewski<sup>2)</sup>も全様X線で実証してゐる。橋口氏<sup>3)</sup>は異常硬化をPreston-Guinierの擬安定析出体の一定面への凝集にもとづく硬化であると報告してゐる。(2)の説は増本、杉原両氏<sup>4)</sup>の報告によるもので焼鈍状態の眞鍮の比熱温度曲線に規則格子の不規則化にもとづく変化を認めてゐる。この説も一応肯けるが果して規則格子の不規則化が異常硬化を起すか否か又は規則格子そのものの存在も不明である。

著者はこれらの説を再検討すべく冷間加工を施した $\alpha$ 眞鍮の加熱の際に現はれる比熱の変化を求めたが、普通の單相合金に現はれない異常変化を捕捉する事が出来たので報告する次第である。

比熱測定法はC. Sykes<sup>5)</sup>の考案した方法により連続的に比熱温度曲線を求めた。その際の加熱速度は1分間に1.8°の割合で行ひ、試料の加工方法は圧縮に依り、圧縮率は円筒状試料の高さの減少の百分比をもつてした。

### § 2 實驗結果並びに考察

#### (A) 眞鍮の亜鉛成分

實驗に供した試料の亜鉛成分は次の如くである。

試 料	2/8 眞 鍮	3/7 眞 鍮	4/6 眞 鍮
Zn%	21.2	30.8	40.2

## (B) 比熱に及ぼす加工の影響

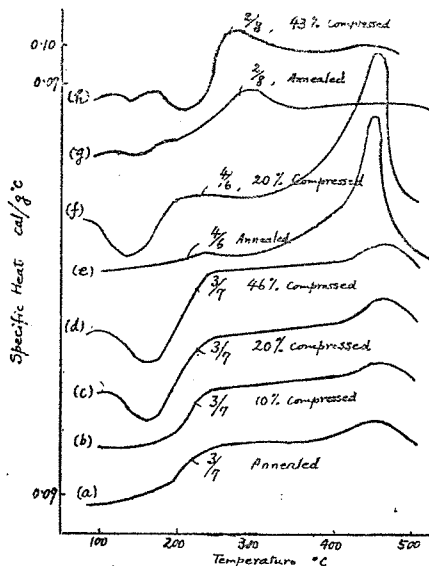


Fig. 1 Specific Heat Temperature Curve of Cold Worked Brass

Fig. 1は加工した場合の眞鍮の比熱温度曲線である。(a)は3/7眞鍮の焼鈍状態の曲線であるがCu—Zn状態図では単相になつてゐるに拘らず非常に複雑な比熱の変化を呈し、205°附近に於ける比熱の上昇及び450°附近の吸熱変化が認められる。著者の比熱測定は真空中で行はれる爲にZnの蒸発等ある爲に高温部の測定は精確を期し難く、本研究の要旨にもふれないので省略したが500°乃至700°間にも発熱変化が認められた。(b)(c)及び(d)は夫々10%、20%及び46%加工した場合の結果である。200°以上の比熱の変化は焼鈍状態のものと略同様であるが加工度の増加と共に100°乃至200°間の発熱変化量が増加してゐる。20%以上加工した場合は加工度如何に拘らず発熱変化量は同量であるが10%加工した場合は発熱変化量は僅少である。(e)は4/6眞鍮の焼鈍状態の結果であるが450°に規則格子の不規則化にもとづく吸熱変化が認められる他は3/7眞鍮に見るやうな熱変化はない。(f)はその加工したものであるが矢張り硬化を起す80乃至180°間に発熱変化熱が認められる。(g)は2/8眞鍮の焼鈍状態の結果であり、3/7眞鍮に認められる250°附近の吸変化が認められる他には何らの変化もみられない。(h)はその加工したものであるが矢張り低温に発熱変化がみとめられる。

以上の様に眞鍮を加工すると何れも硬化温度範囲に於て発熱変化が認められ、この変化が異常硬化に関係するものと思はれる。各眞鍮の発熱変化は加工しない認められないが加工しても加工量が僅少であると発熱変化量は極く少量である。(b)は3/7眞鍮を10%加工した結果であるがその発熱量は0.1cal/gr.にも満たなく、20%乃至46%加工した場合の発熱変化量は略々同じで20%以上の加工度では発熱量は飽和してゐる事が分る。このやうに一定量以下の加工度では発熱変化は認められず或る臨界応力以上の加工度を与えた場合にだけ発熱変化が明瞭にみとめられる。Fig. 2はその臨界歪とZn含有量との関係を示すもので、2/8眞鍮では約40%以上の加工度でないと

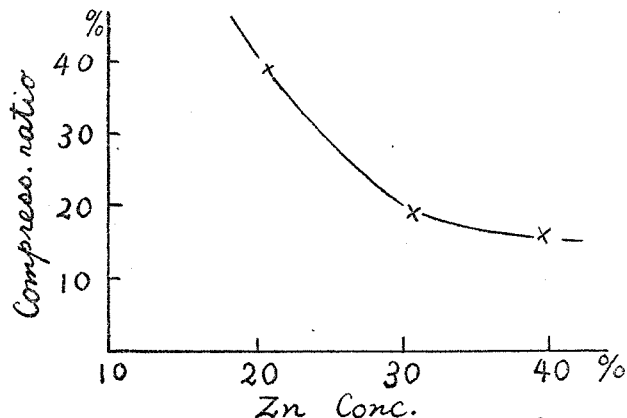


Fig. 2 Relation between critical strain and Zinc content.

発熱量は飽和値に達せず、これに反して4/6真鍮では実際に20%以上加工する事は不可能であるが、僅か16%の加工度で飽和してゐる。即ち図に示すやうに Zn 含有量の増加と共に臨界歪即ち圧縮率は減少して居り Zn が高濃度になるに従ひ低加工でも発熱変化を示す事になり Zn 含有量の増加するに従ひ異常硬化し易くなる。Zn 含有量 30%以上の真鍮では臨界歪は略々一定になつて居り Zn 10%では70%以上、更に Zn 含有量が減少すると殆ど100%に近い加工を与へないと変化しないことになる。

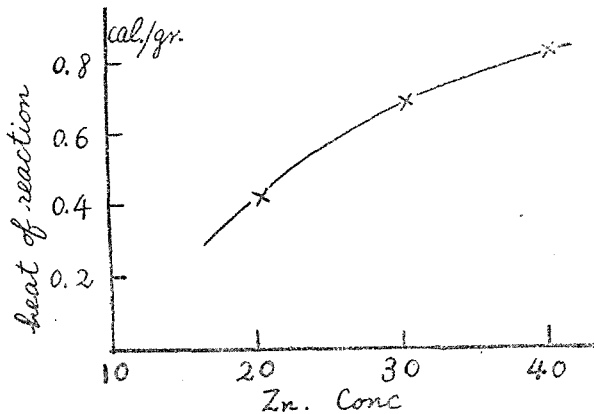


Fig. 3 Relation between heat of reaction and Zn content

Fig. 3 は臨界歪より僅か多く加工した場合の Zn 含有量と発熱量との関係を示すもので 2/8, 3/7 及び 4/6 真鍮の加工度は夫々 40%, 25% 及び 18% である。図に示すやうに 亜鉛含有量の増加と共に発熱量は増加し、3/7 真鍮で 0.68 cal/gr の発熱量を示す、Zn 含有量 10% 以下では発熱量はごく少量で著者の実験でも誤差の範囲内に入つてしまひ、変化は殆どみとめられない。

以上の様に臨界歪に相当する加工度を与へた場合に発熱量は

殆ど飽和してしまふが嚴密にいふと、飽和に於ても発熱量は加工度と共に変化するのであつて唯その変化量が飽和以前の値に比して少いといふだけである。

Fig. 4 は 3/7 真鍮の加工度と発熱量との関係を示したものであり加工度 10% 以下では 0.1 cal/gr 以下であるが、18% 加工度では急に 0.63 cal が増加する。33% 加工度でも略全数値であるが、45% 以上になると、0.78 cal/gr に増加し図の実線に示した様な傾向をもつ。図の点線は加工後直ちに測定した硬度と圧縮率との関係であるが略発熱変化と同傾向を示し、二段階に亘つて飛躍し増加してゐる。この硬度

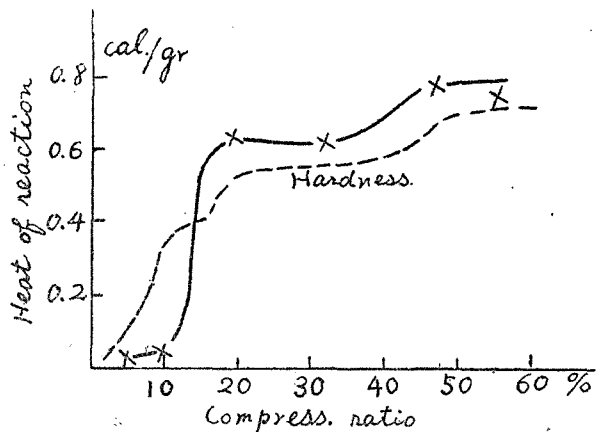


Fig. 4 Relation between heat of reaction and compression ratio

変化について五十嵐教授<sup>6)</sup>は  $\alpha$ - $\beta$  溶解度曲線が加工により変化して  $\beta$  相の遊離を來し硬度の増加が起ると説いてゐるが硬度変化と発熱量の変化との間に何らかの関係がある事は認められるが二段変化することから推して複雑な過程を辿るものであり簡単な機構によつては、異常硬化を説明出来ないことが判る。

Fig.1 に示す各真鍮の発熱変化温度は Zn 含有量によつて異なり Fig.5 の(1)はその Zn 含有量と発熱変化温度との関係を示す。発熱変化温度については便宜上比熱の最低点をもつて発熱変化温度とした。Zn 含有量の増加と共に発熱変化温度は降下してゐる。もし異常硬化現象が加工による  $\alpha$ - $\beta$  溶解度曲線の変化にもとづく時効硬化であるとすれば Al-Cu 合金の時効硬化に認められるやうに溶質原子の濃度

如何によらず同温度で起るか又は溶解度曲線にそつて Zn 含有量の増加と共に高温側に移行すべきである。この点に関しては溶解度曲線の変化による説明も矛盾して来る。図の(2)は Fig.1 の 200°乃至 300°間に見られる吸熱変化の温度で増本、杉原<sup>(1)</sup> 氏の結果と略々一致してゐる。両氏はこの吸熱変化を規則格子の不規則化によるものとし、この吸熱変化を異常硬化に關聯づけやうとしてゐるが 4/6 真鍮には 200°乃至 300°間の吸熱変化はみとめられないが発熱変化が認められることから一応両変化を別箇に考へなければならぬと思ふ。両氏は真鍮を 500°から水焼入した場合に Fig.1 に示したと同様の発熱変化が認められると

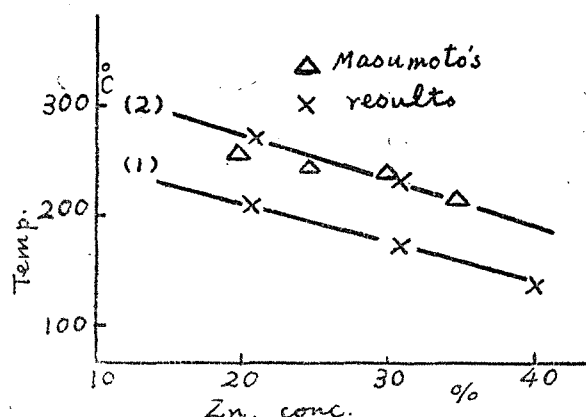


Fig. 5 Relation between temp. of reaction and Zinc content

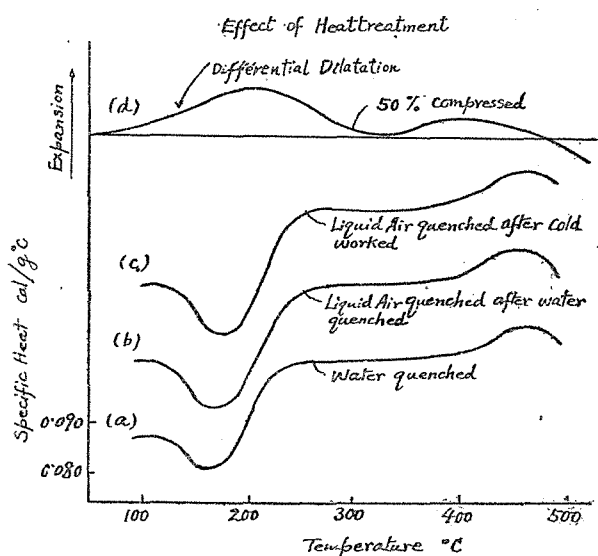


Fig. 6 Specific Heat-Temperature Curve of 3/7 Brass

報告してゐるので著者も 3/7 真鍮について同様の試験をした結果 Fig. 6 の(a)に示すやうに加工した場合に比較して発熱量は少量であるが矢張り同様の変化がみとめられた。水焼入後液体空気に浸すと(b)に示すやうに水焼入のまゝのものよりも発熱量が増加して加工の場合と略同量の変化になる。

又加工後液体空気に浸すと(c)に示すやうに発熱変化温度は稍降下する。これは硬度変化にも認められ 100°位でも硬化するやうになる。変化温度の降下は換言すれば Zn 濃度の増加と同意

義を有するのであり、液体空気に浸すことによつて硬化の活性化エネルギーが減少した事になる。(d)は示差熱膨脹変化で焼鈍状態の純銅を中性体とした。明らかに発熱変化の温度範囲で膨脹し、吸熱変化の点に於て収縮してゐるのが認められる。異常硬化を起す温度で膨脹を示すことは或いはこれが時期割れの原因の一つになつてゐるのではないかと思はれ

る。

(e) 結晶粒の大きさの影響

Runn<sup>7)</sup>氏の報告によると、真鍮その他の合金に於て、応力—歪状態図は、結晶粒の大きさによつて著しく異なる事を指摘して居り、真鍮に於てはZn含有量の増加と共に粒度の影響大になり、70—30真鍮に於て最大になるといつてゐる。山田氏<sup>1)</sup>の指摘してゐる如く異常硬化を起す合金にみられる特殊な現象として、冷間加工した場合の硬化率（同加工度の場合の硬度増加率）が著しく大であるという事である。著者は、粒度の異なる3/7真鍮について加工度40±3%を与へた場合の発熱量を求めた結果をFig.7に示した。一結晶粒の平均面積が0.1mm<sup>2</sup>に満たない場合には発熱量は0.7cal/grより大であるに反して再結晶によつて、結晶粒を粗大化させたものは図に示すやうに0.5cal/gr.以下で結晶粒の微細なものに比較して著しく小である。硬度変化もこれと同様に結晶粒の粗大化につれて硬化度も小になつて来る。結晶粒の大になるに従つて、硬化度が小になるといふことが本質的に何を意味するかといふことについては推察し兼ねる

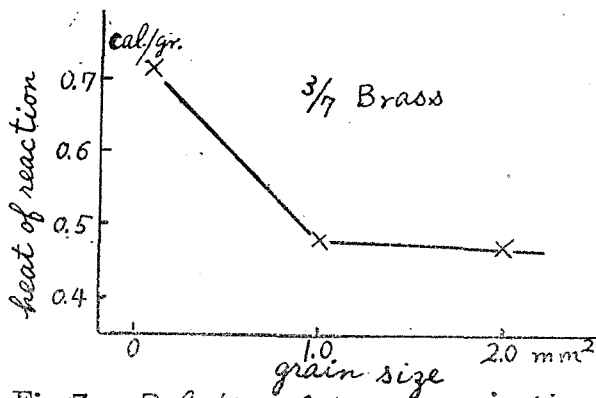


Fig.7 Relation between grain size and heat of reaction

が、異常硬化現象が、結晶粒界面積の大なる合金に現はれ易い、換言すれば、結晶粒界面に異常硬化の現象が起り易いといふ事は言い得る。結晶粒界と異常硬化現象との関係については今後の研究課題として研究を進めやうと思つてゐる。

(d) 考 察

以上述べたやうに真鍮の異常硬化現象を比熱の測定によつて研究したが規則格子の不規則化によつてこの現象を説明しやうとするのは早計である。即ち3/7真鍮を水焼入しても更に液態空気に浸しても、発熱変化は認められるが硬化現象を示さない。これに反し加工した場合は両現象何れをも認められるといふ事から吸熱変化は発熱変化とは別個に扱はなければならない。加工による $\alpha$ — $\beta$ 溶解度曲線の変化からする説明は以上の結果から肯定出来る点と然らざる点とあり、水焼入後液体空気に浸すと発熱量の増加を来すといふ事は $\alpha$ — $\beta$ 溶解度曲線が低温になるに従い高Zn側に移行してゆく事から理解出来るが発熱変化温度がZn含有量の増加と共に降下するといふ事は説明出来ない。結晶粒度の影響については粒界に於ける拡散速度が著しく大であり従つて時効速度が大であるから結晶粒小なる程硬化し易いといふ事は出来るが、加工によつて結晶粒は破壊されて居り、拡散速度大なる部分は結晶粒の大きさ如何に拘らず同量と見なしてよいから結晶粒と硬化の関係については別の観点から追究してゆかなければならない。Fig.4及びFig.1の比熱温度曲線からも分るやうに異常硬化現象は簡単な機構によつて起るのではなく追求すべき点多々あり、今後の研究にまつところ大である。

§ 3. 結 論

眞鍮の異常硬化現象を比熱測定によつて検討して次の結果を得た。

(1)  $\alpha$ 眞鍮は單相であるにも拘らず比熱溫度曲線は非常に複雑で加工した 70—30 眞鍮に於ては $180^{\circ}$ 、 $230^{\circ}$ 及び $490^{\circ}$ に比熱の変化がある。

(2) 硬化現象を起す溫度範圍に於て発熱変化が認められ、この変化は Zn 含有量によつて特有な臨界加工度以上の加工を与えないと硬化しない。この臨界加工度は Zn 含有量増加と共に減じその発熱變化溫度は Zn 含有量増加と共に降下し発熱量は逆に増加する。又加工度の増加と共に発熱量は二段に飛躍して増加し、これは 硬度變化と同一傾向を有する。

(3) 発熱量は結晶粒の大になるにつれて減少し、硬化量は減少する。

このことから結晶粒の大きさといふ事が硬化現象の主因子である事が判つた。

本研究は東北大学教授佐藤知雄氏の指導の下に行つたものであり心から感謝の意を表する。

#### 参考文献

- (1) 山田；扶桑金属 vol 2 (1950) No.1
- (2) Konobejewski；Phys.Z. U.S.S.R 10 (1936)
- (3) 橋口；日本金属学会誌 14 (1950) No.1
- (4) 増本，杉原，日本金属学会 1949年 講演
- (5) Sykes；J. Ir. & St.I, II (1938) 139
- (6) 五十嵐；日本金属学会昭 26 講演
- (7) Bunn；Copper and Copper base alloy (1950)

### STUDY ON ABNORMAL HARDENING OF $\alpha$ -BRASS

Kazuyoshi NISHINO

(Mechanical Engineering Department, Faculty of Engineering)

#### Resume

It is well-known that  $\alpha$ -Brass cold worked causes hardening by annealing at the temperature lower than the recrystallizing temperature. But the mechanism of the hardening has not been clear, because the hardening occurs in the single phase alloy which, it is considered, has no cause of hardening.

The author investigated the hardening phenomena of  $\alpha$ -Brass from the standpoint of thermodynamics, by the Sykes's method measuring specific heat, and obtained following results;

(1) Hardening phenomena of 70-30 Brass is accompanied with exothermic reaction and does not appear under the critical degree of cold work. As the degree of cold work increases, the heat of exothermic reaction increases and occurs in two steps, and also the variation of hardness after cold work has the same tendency as the heat of reaction.

(2) As Zn content in the Brass increases, the heat of exothermic reaction increases

and the temperature of its reaction falls. These results can not be explained by the mechanism in which the variation of  $\alpha$ - $\beta$  solubility limit is taken into consideration.

(3) The larger the grain size of the above mentioned Brass, the smaller the heat of exothermic reaction and the hardenability. So that the influence of the grain size on the hardenability of the alloy is considerably remarked and very interesting. So we shall investigate the relation between the grain size and the hardenability of the Brass in future.